

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/076679 A1

(51) 国際特許分類: C23C 2/06, C22C 18/04

[JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目
6番3号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00129

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003)

(72) 発明者; および

(25) 国際出願の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本田 和彦
(HONDA, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君
津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所
内 Chiba (JP). 高橋 彰 (TAKAHASHI, Akira) [JP/JP];
〒299-1141 千葉県君津市君津1番地 新日本製
鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 末宗 義広
(SUEMUNE, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県
君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵
所内 Chiba (JP). 畑中 英利 (HATANAKA, Hidetoshi)
[JP/JP]; 〒299-1141 千葉県君津市君津1番地 新日
本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 三宅 豪

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-064303 2002 年 3 月 8 日 (08.03.2002) JP
特願2002-130792 2002 年 5 月 2 日 (02.05.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日
本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)

[続葉有]

(54) Title: HIGHLY CORROSION-RESISTANT HOT DIP METAL PLATED STEEL PRODUCT EXCELLENT IN SURFACE SMOOTHNESS

(54) 発明の名称: 表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材



(57) Abstract: A highly corrosion-resistant hot-dip metal plated steel product, characterized in that it comprises a steel product and, formed on the surface thereof, a metal plating layer comprising 4 mass % of Al and containing an Al-based intermetallic compound within an Al phase or adjacent to an Al phase; the above hot-dip metal plated steel product exhibiting high resistance to corrosion in a variety of circumstances, which comprises a metal plating layer having a composition in mass %: Al: 4 to 20 %, Mg: 1 to 10 %, and balance: Zn and inevitable impurities, or a composition in mass %: Al: 4 to 20 %, Mg: 1 to 10 %, Si: 0.001 to 2 %, and balance: Zn and inevitable impurities; and the above hot-dip metal plated steel products, wherein the intermetallic compound has a melting point of 600°C or higher and is contained in an amount of 0.001 to 0.5 mass %. The above hot-dip metal plated steel products exhibits also excellent surface smoothness, and especially, the above hot-dip metal plated steel product wherein the intermetallic compound has at least one lattice constant of 3 to 5 Å exhibits superior surface smoothness.

(57) 要約: Al: 4 質量%以上からなるめっき鋼材において、冷却速度が小さい場合でも表面平滑性に優れためっき鋼材を提供するもので、Al: 4 質量%以上からなり、かつ、Al相の中またはAl相に接したAl系金属間化合物を含有するめっき層を鋼材表面に

[続葉有]

WO 03/076679 A1



(MIYAKE, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県 君津市 君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 山田 亘 (YAMADA, Wataru) [JP/JP]; 〒299-1141 千葉県 君津市 君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 田中 幸基 (TANAKA, Koki) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県 富津市新宮 2 0-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

形成させる。特に、めっき層として、質量%で、Al: 4~20%、Mg: 1~10%を含有し、残部がZnおよび不可避免の不純物からなるめっき層、または、質量%で、Al: 4~20%、Mg: 1~10%、Si: 0.001~2%を含有し、残部がZnおよび不可避免の不純物からなるめっき層を使用すると様々な環境で高耐食性を示す。また、金属間化合物としては、融点が600℃以上の金属間化合物を0.001~0.5質量%含有させる。特に格子定数の少なくとも1つが3~5 ÅであるAl系金属間化合物を使用すると優れた表面平滑性を有するめっき鋼材となる。

明 細 書

表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材

技術分野

本発明は、めっき鋼板に係わり、更に詳しくは優れた表面平滑性を有し、種々の用途、例えば家電用や自動車用、建材用鋼板として適用できるめっき鋼材に関するものである。

背景技術

耐食性の良好なめっき鋼材として最も使用されるものに亜鉛系めっき鋼板、アルミニウム系めっき鋼板がある。これらのめっき鋼板は自動車、家電、建材分野など種々の製造業において使用されている。また、それ以外にも、めっき鋼線やどぶ漬けめっきなど種々の分野でめっき鋼材が使用されている。特にAlを添加しためっきは耐食性が高いため近年使用量が増加している。

上記亜鉛系めっき鋼板の耐食性を向上させることを目的として本発明者らは、特許第 3179446号において溶融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼板を提案した。また、本発明者らは特開2000-064061号公報においてこの溶融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼板にCa, Be, Ti, Cu, Ni, Co, Cr, Mnの一種または二種以上を添加することにより、さらに耐食性の優れた塗装鋼板が得られることを明らかにした。

また、亜鉛系めっき鋼板の耐食性を向上させることを目的として特開平5-125515号公報においては、溶融Zn-Alめっき鋼板にTiを添加することにより耐経時黒変性が優れることが開示されている。さらに、特開2001-295015号公報においては、溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板にTi, B, Siを添加することにより表面外観が良好になるこ

とが開示されている。

しかしながら、上記及びその他これまで開示されためっき鋼板では、表面平滑性が十分に確保されていない。

Zn-Alの二元系合金は6質量%Al-94質量%Znに共晶点を持ち、それよりAl濃度が高い場合、初晶としてAl相が晶出する。また、Al-Siの二元系合金は87.4質量%Al-12.6質量%Siに共晶点を持ち、それよりAl濃度が高い場合、初晶としてAl相が晶出する。

Zn-Mg-Alの三元系合金は3質量%Mg-4質量%Al-93質量%Znに3元共晶点を持ち、それよりAl濃度が高い場合、初晶としてAl相が晶出する。溶融めっき時のめっき凝固速度が十分に確保されている場合、Al相が大きく成長しないうちにめっきが凝固するため表面平滑性は問題とならないが、めっき凝固速度が小さい場合、このAl相が先に大きく成長することによってめっき表面に凸凹が形成され、表面平滑性が劣化するという問題点を有している。

しかし、前記特許第3179446号に開示される技術では、表面平滑性が劣化するという問題は考慮されていない。また、前記特開2000-064061号公報に開示される技術では、塗装後耐食性向上を目的としてCa, Be, Ti, Cu, Ni, Co, Cr, Mnの一種または二種以上を添加しているが、表面平滑性が劣化するという問題は考慮されておらず、金属間化合物についても言及されていない。前記特開平5-125515号公報に開示される技術では、表面平滑性が劣化するという問題は考慮されていない。さらに、前記特開2001-295015号公報に開示される技術では、表面外観を劣化させる $Zn_{11}Mg_2$ 相の生成・成長を抑制する目的としてTiとBを添加しているが、表面平滑性が劣化するという問題は考慮されておらず、金属間化合物についても言及されていない。

発明の開示

そこで、本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、4質量%を超えるような高Al濃度の場合でも表面平滑性が優れためっき鋼材を提供することを目的としている。

本発明は上記課題を解決するためになされたもので、その要旨は次の通りである。

(1) Al: 4質量%以上からなり、かつ、Al相の中にAl系金属間化合物を含有するめっき層を表面に有することを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

(2) Al: 4質量%以上からなり、かつ、Al相に接したAl系金属間化合物を含有するめっき層を表面に有することを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

(3) (1) または (2) に記載の溶融めっき鋼材が、質量%で、Al: 4~20%、Mg: 1~10%を含有し、残部がZnおよび不可避不純物からなるめっき層であることを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

(4) (1) または (2) に記載の溶融めっき鋼材が、質量%で、Al: 4~20%、Mg: 1~10%、Si: 0.001~2%を含有し、残部がZnおよび不可避不純物からなるめっき層であることを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

(5) (1) ~ (4) の何れかの項に記載の溶融めっき鋼材が、融点 600℃以上の金属間化合物を0.001~0.5質量%含有するめっき層を表面に有することを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

(6) (1) ~ (5) の何れかの項に記載の金属間化合物の格子定数の少なくとも1つが、3~5 Åであることを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

(7) (1) ~ (6) の何れかの項に記載の金属間化合物が、Ni-Al系金属間化合物、Ti-Al系金属間化合物、Zr-Al系金属間化合物またはSr-Al系金属間化合物の何れか1種または2種以上であることを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

(8) (1) ~ (7) の何れかの項に記載の金属間化合物が、TiAl₃, NiAl₃, Co₂Al₉, Co₄Al₁₃, CrAl₄, CrAl₇, Cr₂Al₁₁, Mn₄Al₁₁, MnAl₆, Al₁₁Ce₃, CeZn₂Al₂, Al₉Ir₂, Al₁₁La₃, Al₁₂Mo, NbAl₃, Al₂Se₃, TaAl₃, ZrAl₃, Zr₂ZnAl₃, Al₂Ca, Ti₇Al₆Si₁₂, FeNiAl₉, Fe₃NiAl₁₀, TiAl₂, TiAl, Ni₂Al₃, NiAl, SrAl₄ の1種または2種以上であることを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

(9) (7) 記載のTi-Al系金属間化合物が $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ であることを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

図面の簡単な説明

図1は、Al相中に存在する金属間化合物の一例を示す図である。図1(a)はめっき鋼材のめっき層の顕微鏡写真(3500倍)で、図1(b)はめっき鋼材のめっき層の顕微鏡写真中の各組織の分布状態を示した図である。

図2は、めっき層凝固組織の一例を示す図である。図2(a)は、本発明におけるめっき鋼材のめっき層の顕微鏡写真(倍率2500倍)であり、図2(b)は本発明におけるめっき鋼材のめっき層の顕微鏡写真中の各組織の分布状態を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の溶融めっき鋼材は、Al: 4質量%以上からなり、かつ、

Al相の中にAl系金属間化合物を含有するめっき層を表面に有することを特徴とするめっき鋼材、及び、Al：4質量%以上からなり、かつ、Al相に接したAl系金属間化合物を含有するめっき層を表面に有することを特徴とするめっき鋼材である。

本発明において、熔融めっきとは熔融Zn浴にAlを添加し、更に必要に応じてSi、Mgの一種または二種を添加したもの、または、熔融Al浴に、Siを添加し、更に必要に応じてZn、Mgの一種または二種を添加したものである。

めっき浴中には、これ以外にFe、Sb、Pb、Sn、及び不可避免的不純物を単独あるいは複合で0.5質量%以内含有しても良い。また、Ca、Be、Cu、Co、Mn、P、B、Bi、3族元素を合計で0.5質量%以下含有しても本発明の効果を損なわず、その量によっては更に耐食性が改善される等好ましい場合もある。

本発明において、Alの含有量を4質量%以上に限定した理由は、4質量%未満のAl量では耐食性を向上させる効果が十分でないためである。また、4質量%未満では初晶としてAl相が晶出しないため、平滑性が低下するという問題は起こらない。Al含有量の上限については特に限定しないが、めっき浴温を高くしすぎないために95質量%以下が望ましい。

本発明において、Al相とはめっき層中に明瞭な境界をもって島状またはデンドライト状に見える相であり、これは、例えば、Al-Znの二元系平衡状態図における高温での「Al相」（Znを固溶するAl固溶体）に相当するものである。この高温でのAl相はめっき浴のAl濃度に応じて固溶するZn量が相違する。この高温でのAl相は常温では通常は微細なAl相と微細なZn相に分離するが、常温で見られる島状の形状は高温でのAl相の形骸を留めたものであると見て良い。この高温でのAl相（Al初晶と呼ばれる）に由来し、かつ形状的にはAl相

の形骸を留めている相を本発明ではAl相と呼ぶ。

Al相は、Al-Siの二元系、Al-Zn-Siの三元系、Al-Zn-Mgの三元系、Al-Mg-Siの三元系、Al-Zn-Mg-Siの四元系において、めっき浴の合金濃度に応じて固溶する元素量が相違し、常温での相形態も相違してくるが、いずれの場合においてもAl初晶に由来する形骸を留めており、顕微鏡観察において明瞭に区別できるため、本発明ではこれをAl相と呼ぶ。

ここで表面平滑性の悪いめっきとは、めっき表面に数十 μm ～数 mm 間隔の凸凹が形成された状態を示し、目視でも十分確認できる。断面を光学顕微鏡で確認するとめっきが厚い部分と薄い部分に分かれており、極端な場合、薄い部分が厚い部分の半分以下となることもある。この平滑性は波長領域50 μm 以上の粗度を測定することにより評価できる。

本発明において、めっき中のAl系金属間化合物の含有形態をAl相の中またはAl相に接した位置に限定した理由は、それ以外の位置に存在する金属間化合物では、表面平滑性を向上させることができないためである。

Al相の中またはAl相に接して存在するAl系金属間化合物が表面平滑性を向上させる理由は、Al系金属間化合物がAl相の晶出核となる接種効果により、低冷却速度でも多数のAl相が晶出し、めっきの凝固が均一化されるためであると考えられる。

本発明者等が多数のめっき中のAl相を調査した結果、大部分のAl相の中またはAl相に接した部位から大きさ数 μm の金属間化合物が観察された。Al相中に存在する金属間化合物の一例を図1に示す。図1の上段の図1(a)は、本発明におけるめっき鋼材のめっき層の顕微鏡写真(倍率3500倍)であり、該写真中の各組織の分布状態を図示したものが下段の図1(b)である。この図からも判るよう

に、本発明におけるめっき鋼材のめっき層の顕微鏡写真によって明確に各組織を特定することができる。

本発明において金属間化合物の大きさは特に限定しないが、本発明者らが観察したものは、大きさ $10\mu\text{m}$ 以下であった。また、Al相中の金属間化合物の存在割合も特に限定しないが、全体の1割を超えるAl相に存在することが望ましい。

本発明の中でも特に様々な環境で高耐食性を示すめっき鋼材は、Al: 4～20質量%、Mg: 1～10質量%、残部がZnおよび不可避不純物からなるめっき層、及び、Al: 4～20質量%、Mg: 1～10質量%、Si: 0.001～2質量%、残部がZnおよび不可避不純物からなるめっき層を表面に有することを特徴とするめっき鋼材である。

Alの含有量を4～20質量%に限定した理由は、4質量%未満のAl量では耐食性を向上させる効果が十分でなく、また、初晶としてAl相が晶出しないため平滑性が低下するという問題が起こらないためであり、20質量%を超えると耐食性を向上させる効果が飽和するためである。

Mgの含有量を1～10質量%に限定した理由は、1質量%未満では耐食性を向上させる効果が不十分であるためであり、10質量%を超えるとめっき層が脆くなって密着性が低下するためである。

SiはFe-Al合金層の成長を抑制させ、めっき密着性を向上させる効果があるため、めっき浴温が高い場合や、Al含有量が大きい場合のようにFe-Al合金層が成長し易いときに添加すると有効である。Siの含有量を0.001～2質量%に限定した理由は、0.001質量%未満ではめっき中のFe-Al合金層の成長を抑制させる効果が十分でないためであり、2質量%を超えると密着性を向上させる効果が飽和するためである。

本発明において、Zn-Mg-Al系のめっき層は、 $[\text{Al}/\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{Mg}]$

の三元共晶組織]の素地中に[Zn相]、[Al相]、[Zn₂Mg相]の1つ以上を含む金属組織を示す。また、Zn-Mg-Al-Si系のめっき層は、[Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]の素地中に[Zn相]、[Al相]、[Zn₂Mg相]、[Si相]、[Mg₂Si相]の1つ以上を含む金属組織を示す。

ここで、[Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]とは、Al相と、Zn相と、金属間化合物Zn₂Mg相との三元共晶組織であり、この三元共晶組織を形成しているAl相は、例えば、Al-Zn-Mgの三元系平衡状態図における高温での「Al^{''}相」(Znを固溶するAl固溶体であり、少量のMgを含む)に相当するものである。この高温でのAl^{''}相は常温では通常は微細なAl相と微細なZn相に分離して現れる。また、該三元共晶組織中のZn相は少量のAlを固溶し、場合によってはさらに少量のMgを固溶したZn固溶体である。この三元共晶組織中のZn₂Mg相は、Zn-Mgの二元系平衡状態図のZn:約84質量%の付近に存在する金属間化合物相である。状態図で見る限りそれぞれの相にはSiが固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられるが、その量は通常の実験では明確に区別できないため、この3つの相からなる三元共晶組織を本発明では[Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]と表す。

また、[Al相]とは、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、これは、例えば、Al-Zn-Mgの三元系平衡状態図における高温での「Al^{''}相」(Znを固溶するAl固溶体であり、少量のMgを含む)に相当するものである。この高温でのAl^{''}相はめっき浴のAlやMg濃度に応じて固溶するZn量やMg量が相違する。この高温でのAl^{''}相は、常温では通常は微細なAl相と微細なZn相に分離するが、常温で見られる島状の形状は高温でのAl^{''}相の形骸を留めたものであると見てよい。状態図で見る限りこの相には

Siが固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられるが通常の分析では明確に区別できないため、この高温でのAl^{''}相（Al初晶と呼ばれる）に由来し且つ形状的にはAl^{''}相の形骸を留めている相を本発明では〔Al相〕と呼ぶ。この〔Al相〕は前記の三元共晶組織を形成しているAl相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

また、〔Zn相〕とは、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のAlさらには少量のMgを固溶していることもある。状態図で見る限りこの相にはSiが固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Zn相〕は前記の三元共晶組織を形成しているZn相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

また、〔Zn₂Mg 相〕とは、前記の三元共晶組織の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のAlを固溶していることもある。状態図で見る限りこの相にはSiが固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Zn₂Mg 相〕は前記の三元共晶組織を形成しているZn₂Mg 相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

また、〔Si相〕とは、めっき層の凝固組織中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、例えば、Zn-Siの二元系平衡状態図における初晶Siに相当する相である。実際には少量のAl固溶していることもあり、状態図で見る限りZn, Mgは固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Si相〕はめっき中では顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

また、〔Mg₂Si 相〕とは、めっき層の凝固組織中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、例えばAl-Mg-Siの三元系平衡状態図における初晶Mg₂Si に相当する相である。状態図で見る限りZn,

Alは固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Mg₂Si 相〕はめっき中では顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

以上、述べためっき層凝固組織の一例を図2に示す。図2の上段の図2(a)は、本発明におけるめっき鋼材のめっき層の顕微鏡写真(倍率2500倍)であり、該写真中の各組織の分布状態を図示したものが下段の図2(b)である。この図からも判るように、本発明におけるめっき鋼材のめっき層の顕微鏡写真によって明確に各組織を特定することが出来る。

本発明において、めっき中に含有する金属間化合物の融点は600℃以上であることが望ましい。融点が600℃以上の金属間化合物を含有させて表面平滑性が向上する理由は、高融点の金属間化合物が結晶の核となり、〔Al相〕の結晶が数多く晶出し、結果的に〔Al相〕の結晶成長が抑制されるためだと考えられる。

融点が600℃以上の金属間化合物の含有量を0.001～0.5質量%に限定した理由は、0.001質量%未満では表面平滑性を向上させる効果が十分でないためであり、0.5質量%を超えると金属間化合物がめっき表面に濃化し外観不良が発生するためである。

金属間化合物の添加方法については特に限定するところはなく、金属間化合物の微粉末を浴中に混濁させる方法や、金属間化合物を浴に溶解させる方法等が適用できる。特にTi, Ni, Co, Cr, Mn, Ce, Ir, La, Mo, Nb, Se, Ta, Zr, Ca, Sr等、400～600℃のZn-Al合金液体に微量溶解し、凝固時、Al相が晶出する前に金属間化合物として晶出する元素を添加した浴は表面平滑性を向上させる効果が大きい。

上記のような性質を持つ元素を添加した浴を使用して溶融めっきしためっき層中には、Al相の中またはAl相の横に、TiAl₃, NiAl₃,

Co_2Al_9 , $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$, CrAl_4 , CrAl_7 , $\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$, $\text{Mn}_4\text{Al}_{11}$, MnAl_6 , $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$, CeZn_2Al_2 , Al_9Ir_2 , $\text{Al}_{11}\text{La}_3$, Al_{12}Mo , NbAl_3 , Al_2Se_3 , TaAl_3 , ZrAl_3 , Zr_2ZnAl_3 , Al_2Ca , $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$, FeNiAl_9 , $\text{Fe}_3\text{NiAl}_{10}$, TiAl_2 , TiAl , Ni_2Al_3 , NiAl , SrAl_4 の 1 種または 2 種以上の金属間化合物を含有することになる。

これらの金属間化合物もめっき層の凝固組織中に明瞭な境界をもって島状に見える。また、Si を添加した浴から晶出させた場合には少量の Si を固溶したり、金属間化合物中の Al の一部が Si に置換されたりしていることもある。

特に、Al の格子定数 4.05 \AA に近い格子定数を持つ金属間化合物は接種効果が得られ易いため、金属間化合物の格子定数は少なくとも 1 つが $3 \sim 5 \text{ \AA}$ であることが望ましい。

上記のような性質を持つ Al 系金属間化合物としては、Ni-Al 系金属間化合物、Ti-Al 系金属間化合物、Zr-Al 系金属間化合物または Sr-Al 系金属間化合物等が挙げられ、具体的には NiAl_3 , TiAl_3 , $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$, ZrAl_3 , SrAl_4 等が挙げられる。

本発明の下地鋼材としては、鋼板のみならず、線材、形鋼、条鋼、鋼管など種々の鋼材が使用できる。鋼板としては、熱延鋼板、冷延鋼板共に使用でき、鋼種も Al キルド鋼、Ti, Nb 等を添加した極低碳素鋼板、およびこれらに P, Si, Mn 等の強化元素を添加した高強度鋼、ステンレス鋼等種々のものが適用できる。

本発明品の製造方法については、特に限定することなく鋼板の連続めっき、鋼材や線材のどぶ漬めめっき法など種々の方法が適用できる。下層として Ni プレめっきを施す場合でも通常行われているプレめっき方法を適用すれば良い。本発明品は冷却速度が小さい場合でも表面平滑性が良好なめっきが得られるため、大きな冷却速度が取りにくいどぶ漬めめっきや、板厚の厚い材料への溶融めっきにお

いてその効果が顕著となる。

めっきの付着量については特に制約は設けないが、耐食性の観点から $10 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上、加工性の観点から $350 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下で有ることが望ましい。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例 1)

厚さ 2.0mm の冷延鋼板を準備し、これに 400～700℃ で浴中の添加元素量を変化させためっき浴で 3 秒溶融めっきを行い、 N_2 ワイピングでめっき付着量を $140 \text{ g} / \text{m}^2$ に調整し、冷却速度 $10^\circ\text{C} / \text{s}$ 以下で冷却した。得られた Zn 系めっき鋼板のめっき組成を表 1 に、また、Al 系めっき鋼板のめっき組成を表 2 に示す。

平滑性は波長領域 $50 \mu\text{m}$ 以上の粗度を測定し、 $2 \mu\text{m}$ 以下のものを合格とした。

得られためっき鋼板は 10 度傾斜研磨を行い、SEM で金属間化合物を探し、EPMA による組成比から金属間化合物を決定した。評価は、Al 相の中または横から Al 系金属間化合物が確認されたものを合格とした。

評価結果を表 1 および表 2 に示す。番号 1, 6, 11, 16, 21, 26, 31 は Al 相中に金属間化合物を含有しないため平滑性が不合格となった。これら以外はいずれも良好な平滑性を示した。

表 1

番号	溶融Znめっき層 組成(wt%)			金属間 化合物	化合物の格子定数 (Å)			Al相中の 金属間 化合物	粗度 評価	備考
	Al	Mg	Si		a	b	c			
1	5			—				不合格	不合格	比較例
2	5			TiAl ₃	3.8537		8.5839	合格	合格	本発明例
3	5			NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	〃
4	5			ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	〃
5	5			SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	〃
6	11	3		—				不合格	不合格	比較例
7	11	3		TiAl ₃	3.8537		8.5839	合格	合格	本発明例
8	11	3		NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	〃
9	11	3		ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	〃
10	11	3		SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	〃
11	11	3	0.05	—				不合格	不合格	比較例
12	11	3	0.05	Ti(Al _{0.85} Si _{0.15}) ₃	3.78		8.538	合格	合格	本発明例
13	11	3	0.05	NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	〃
14	11	3	0.05	ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	〃
15	11	3	0.05	SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	〃
16	55		1.5	—				不合格	不合格	比較例
17	55		1.5	Ti(Al _{0.85} Si _{0.15}) ₃	3.78		8.538	合格	合格	本発明例
18	55		1.5	NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	〃
19	55		1.5	ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	〃
20	55		1.5	SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	〃
21	55	3	1.5	—				不合格	不合格	比較例
22	55	3	1.5	Ti(Al _{0.85} Si _{0.15}) ₃	3.78		8.538	合格	合格	本発明例
23	55	3	1.5	NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	〃
24	55	3	1.5	ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	〃
25	55	3	1.5	SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	〃

表 2

番号	溶融Alめっき層 組成(wt%)			金属間 化合物	化合物の格子定数 (Å)			Al相中の 金属間 化合物	粗度 評価	備考
	Al	Mg	Si		a	b	c			
26			10	—				不合格	不合格	比較例
27			10	Ti(Al _{0.85} Si _{0.15}) ₃	3.78		8.538	合格	合格	本発明例
28			10	NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	〃
29			10	ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	〃
30			10	SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	〃
31		6	10	—				不合格	不合格	比較例
32		6	10	Ti(Al _{0.85} Si _{0.15}) ₃	3.78		8.538	合格	合格	本発明例
33		6	10	NiAl ₃	6.598	7.352	4.802	合格	合格	〃
34		6	10	ZrAl ₃	4.009		17.281	合格	合格	〃
35		6	10	SrAl ₄	4.46		11.07	合格	合格	〃

(実施例 2)

厚さ 2.0mmの冷延鋼板を準備し、これに 400～ 600℃で浴中の添加元素量を変化させたZn合金めっき浴を使用して3秒溶融めっきを行い、N₂ ワイピングでめっき付着量を 140 g / m² に調整し、冷却速度10℃ / s 以下で冷却した。得られためっき鋼板のめっき組成を表 3 に示す。

平滑性は波長領域50 μ m以上の粗度を測定し、2 μ m以下のものを合格とした。

評価結果を表 3 に示す。番号 1, 23はめっき層中に金属間化合物を含有しないため平滑性が不合格となった。これら以外はいずれも良好な平滑性を示した。

表 3

番号	溶融Znめっき層組成(mass%)				金属間化合物	粗度評価	備考
	Mg	Al	Si	金属間化合物			
1	3	11			—	不合格	比較例
2	3	11		0.1	TiAl ₃	合格	本発明例
3	3	11		0.1	NiAl ₃	合格	〃
4	3	11		0.1	Co ₂ Al ₉	合格	〃
5	3	11		0.1	CrAl ₇	合格	〃
6	3	11		0.1	MnAl ₆	合格	〃
7	3	11		0.1	CeZn ₂ Al ₂	合格	〃
8	3	11		0.1	Al ₉ Ir ₂	合格	〃
9	3	11		0.1	Al ₁₁ La ₃	合格	〃
10	3	11		0.1	Al ₁₂ Mo	合格	〃
11	3	11		0.1	NbAl ₃	合格	〃
12	3	11		0.1	Al ₂ Se ₃	合格	〃
13	3	11		0.1	TaAl ₃	合格	〃
14	3	11		0.1	Zr ₂ ZnAl ₃	合格	〃
15	3	11		0.1	Al ₂ Ca	合格	〃
16	3	11		0.1	Ti ₇ Al ₅ Si ₁₂	合格	〃
17	3	11		0.1	FeNiAl ₉	合格	〃
18	3	11		0.1	Fe ₃ NiAl ₁₀	合格	〃
19	3	11		0.1	TiAl ₂	合格	〃
20	3	11		0.1	TiAl	合格	〃
21	3	11		0.1	Ni ₂ Al ₃	合格	〃
22	3	11		0.1	NiAl	合格	〃
23	3	11	0.05		—	不合格	比較例
24	3	11	0.05	0.1	TiAl ₃	合格	本発明例
25	3	11	0.05	0.1	NiAl ₃	合格	〃
26	3	11	0.05	0.1	Co ₂ Al ₉	合格	〃
27	3	11	0.05	0.1	CrAl ₇	合格	〃
28	3	11	0.05	0.1	MnAl ₆	合格	〃
29	3	11	0.05	0.1	CeZn ₂ Al ₂	合格	〃
30	3	11	0.05	0.1	Al ₉ Ir ₂	合格	〃
31	3	11	0.05	0.1	Al ₁₁ La ₃	合格	〃
32	3	11	0.05	0.1	Al ₁₂ Mo	合格	〃
33	3	11	0.05	0.1	NbAl ₃	合格	〃
34	3	11	0.05	0.1	Al ₂ Se ₃	合格	〃
35	3	11	0.05	0.1	TaAl ₃	合格	〃
36	3	11	0.05	0.1	Zr ₂ ZnAl ₃	合格	〃
37	3	11	0.05	0.1	Al ₂ Ca	合格	〃
38	3	11	0.05	0.1	Ti ₇ Al ₅ Si ₁₂	合格	〃
39	3	11	0.05	0.1	FeNiAl ₉	合格	〃
40	3	11	0.05	0.1	Fe ₃ NiAl ₁₀	合格	〃
41	3	11	0.05	0.1	TiAl ₂	合格	〃
42	3	11	0.05	0.1	TiAl	合格	〃
43	3	11	0.05	0.1	Ni ₂ Al ₃	合格	〃
44	3	11	0.05	0.1	NiAl	合格	〃

産業上の利用可能性

本発明により、めっき凝固速度が小さい場合でも表面に凸凹が形成されず表面平滑性が優れためっき鋼板を製造することが可能となり、工業上極めて優れた効果を奏することができる。

請 求 の 範 囲

1. Al : 4 質量% 以上からなり、かつ、Al 相の中に Al 系金属間化合物を含有するめっき層を表面に有することを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

2. Al : 4 質量% 以上からなり、かつ、Al 相に接した Al 系金属間化合物を含有するめっき層を表面に有することを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

3. 請求項 1 または 2 に記載の溶融めっき鋼材が、質量% で、Al : 4 ~ 20%、Mg : 1 ~ 10% を含有し、残部が Zn および不可避不純物からなるめっき層であることを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

4. 請求項 1 または 2 に記載の溶融めっき鋼材が、質量% で、Al : 4 ~ 20%、Mg : 1 ~ 10%、Si : 0.001 ~ 2 % を含有し、残部が Zn および不可避不純物からなるめっき層であることを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

5. 請求項 1 ~ 4 の何れかの項に記載の溶融めっき鋼材が、融点 600℃ 以上の金属間化合物を 0.001 ~ 0.5 質量% 含有するめっき層を表面に有することを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

6. 請求項 1 ~ 5 の何れかの項に記載の金属間化合物の格子定数の少なくとも 1 つが、3 ~ 5 Å であることを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

7. 請求項 1 ~ 6 の何れかの項に記載の金属間化合物が、Ni-Al 系金属間化合物、Ti-Al 系金属間化合物、Zr-Al 系金属間化合物または Sr-Al 系金属間化合物の何れか 1 種または 2 種以上であることを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

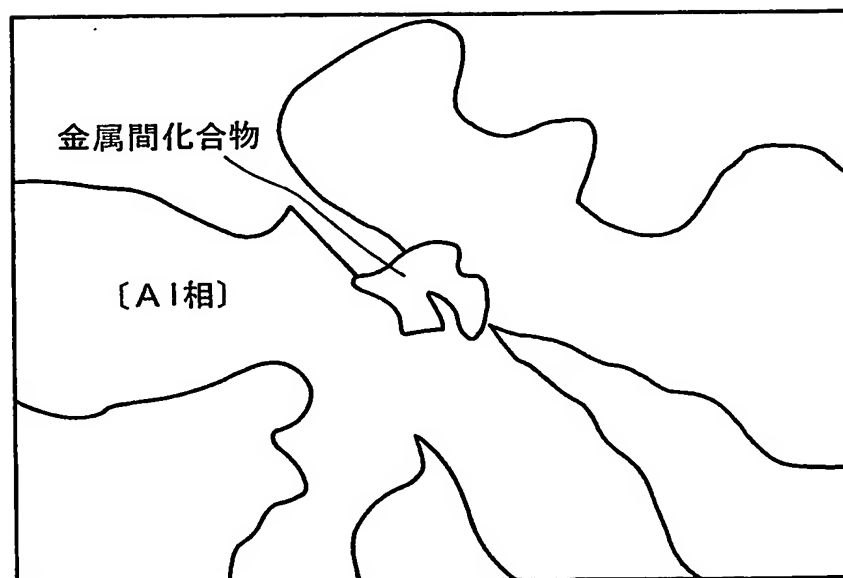
8. 請求項 1 ～ 7 の何れかの項に記載の金属間化合物が、 TiAl_3 , NiAl_3 , Co_2Al_9 , $\text{Co}_4\text{Al}_{13}$, CrAl_4 , CrAl_7 , $\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$, $\text{Mn}_4\text{Al}_{11}$, MnAl_6 , $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$, CeZn_2Al_2 , Al_9Ir_2 , $\text{Al}_{11}\text{La}_3$, Al_{12}Mo , NbAl_3 , Al_2Se_3 , TaAl_3 , ZrAl_3 , Zr_2ZnAl_3 , Al_2Ca , $\text{Ti}_7\text{Al}_6\text{Si}_{12}$, FeNiAl_9 , $\text{Fe}_3\text{NiAl}_{10}$, TiAl_2 , TiAl , Ni_2Al_3 , NiAl , SrAl_4 の 1 種または 2 種以上であることを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

9. 請求項 7 記載の Ti-Al 系金属間化合物が $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ であることを特徴とする表面平滑性に優れた高耐食性溶融めっき鋼材。

Fig.1(a)



Fig.1(b)



BEST AVAILABLE COPY

Fig.2(a)

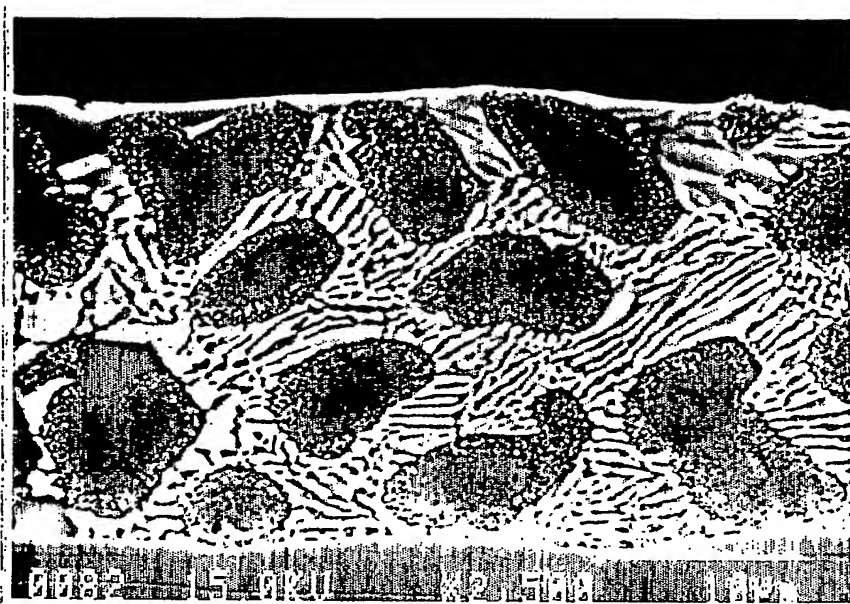
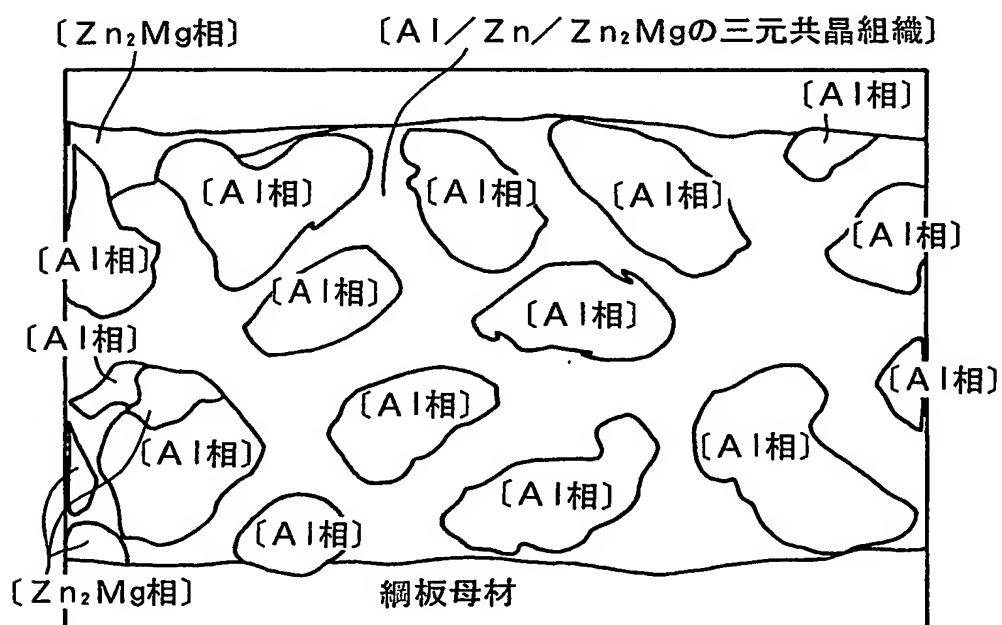


Fig.2(b)



BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C2/06, C22C18/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C2/06, C22C18/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-64061 A (Nippon Steel Corp.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims (Family: none)	1-9
A	JP 2001-348678 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 18 December, 201 (18.12.01), Claims (Family: none)	1-9
A	JP 63-11420 B2 (Sadaharu NAGAHORI), 14 March, 1988 (14.03.88), Claims (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 February, 2003 (12.02.03)	Date of mailing of the international search report 25 February, 2003 (25.02.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International application No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C23C2/06, C22C18/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C23C2/06, C22C18/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-64061 A (新日本製鐵株式会社) 2000.02.29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-348678 A (日新製鋼株式会社) 2001.12.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 63-11420 B2 (長堀貞治) 1988.03.14, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.02.03

国際調査報告の発送日

25.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富永 泰規



4E

9832

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-4022 A (新日本製鐵株式会社) 2002.01.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9